

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 décembre 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/104101 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 71/12, C08K 7/04, 3/24, H01B 3/30

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/001183

(22) Date de dépôt international : 14 mai 2004 (14.05.2004)

(25) Langue de dépôt : **français**

(26) Langue de publication : **français**

(30) Données relatives à la priorité :
03/05928 16 mai 2003 (16.05.2003) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : NEX-ANS, SOCIETE ANONYME [FR/FR]; 16, rue de Monceau, 75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : FOURNIER, Jérôme [FR/FR]; 53, Cour de la Liberté, F-69003 Lyon (FR). PIECHACZYK, Arnaud [FR/FR]; 22, avenue du Maréchal De Saxe, F-69006 Lyon (FR). PINTO, Olivier [FR/FR]; 6, rue Pravaz, F-69003

Lyon (FR). PASCAULT, Jean-Pierre [FR/FR]; 40, rue château Gaillard, F-69100 Villeurbanne (FR). FENOUILLOT, Françoise [FR/FR]; 33, Allée de Lorée du Golf, F-38080 l'Isle d'Abeau (FR). TRIBUT, Laurent [FR/FR]; 18, rue du Renvers de Plumont, F-39100 Dole (FR).

(74) Mandataire : FERAY, Valérie; c/o Feray Lenne Conseil, 44/52, rue de la Justice, F-75020 Paris (FR).

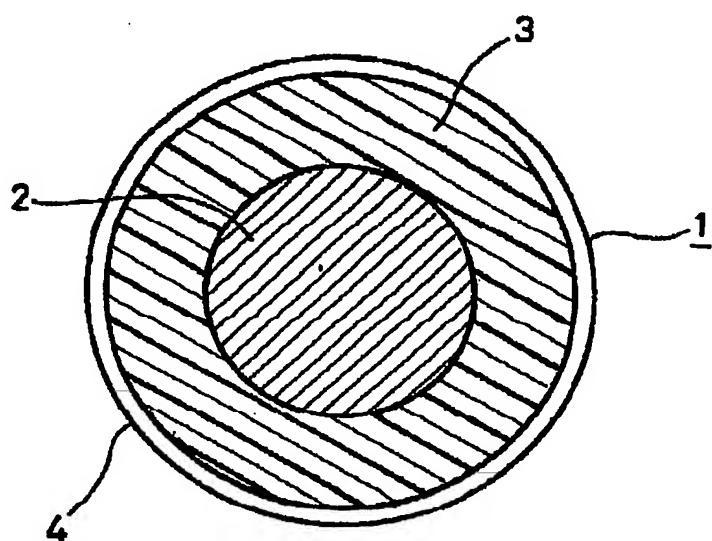
(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ELECTRIC CONDUCTOR PROVIDED WITH AN ADHERENT LAYER AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF SAID ELECTRIC CONDUCTOR

(54) Titre : CONDUCTEUR ELECTRIQUE REVETU D'UNE COUCHE ADHERENTE ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL CONDUCTEUR ELECTRIQUE



d'une couche adhérente caractérisé en ce qu'il comprend une application de la composition telle que définie précédemment sur ledit conducteur revêtu de ladite couche d'isolation et un traitement pour une réticulation au moins partielle de ladite résine durcissable.

(57) Abstract: The invention relates to an electric conductor provided with an insulating layer covered with an adherent layer, characterized in that said adherent layer is obtained from a composition containing a thermoplastic polymer and a hardenable resin. The invention also relates to a method for the production of said electric conductor provided with an adherent layer, characterized in that it includes application of the previously defined composition on the conductor provided with the insulating layer and treatment for at least partial cross-linking of the hardenable resin.

(57) Abrégé : L'invention concerne un conducteur électrique revêtu d'une couche d'isolation elle-même revêtue d'une couche adhérente caractérisé en ce que ladite couche adhérente est obtenue à partir d'une composition comprenant un polymère thermoplastique et une résine durcissable. L'invention s'applique également à un procédé de fabrication d'un tel conducteur électrique revêtu d'une couche adhérente caractérisé en ce qu'il comprend une application de la composition telle que définie précédemment sur ledit conducteur revêtu de ladite couche d'isolation et un traitement pour une réticulation au moins partielle de ladite résine durcissable.

WO 2004/104101 A1



SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale*
- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

CONDUCTEUR ELECTRIQUE REVETU D'UNE COUCHE ADHERENTE ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL CONDUCTEUR ELECTRIQUE

La présente invention concerne un conducteur électrique revêtu d'une couche adhérente ainsi que le procédé de fabrication d'un tel conducteur électrique.

Dans la fabrication des moteurs électriques, on incorpore la plus grande quantité de fil de bobinage possible dans le cœur du stator.

Le fil de bobinage, également appelé fil émaillé, utilisé dans ces moteurs électriques ou encore dans des déviateurs électromagnétiques de télévision est typiquement constitué d'un mince fil électrique, souvent en cuivre, revêtu d'une ou de plusieurs couches d'isolation de faible épaisseur.

Pour obtenir les caractéristiques électriques, thermiques et mécaniques souhaitées, une ou plusieurs de ces couches d'isolation sont par exemple en polyuréthane, en polyvinyle acétal formal, en polyester, en polyester imide ou en polyamide imide, ces familles de matériaux étant de classes thermiques différentes variant de 120°C à 200°C. Pour maintenir le bobinage, on utilise une couche extérieure en un polymère thermoplastique thermo-adhérent (self-bonding en anglais), tel que certains polyamides dont le point de fusion est de l'ordre de 150°C à 190°C. Cette couche thermo-adhérente, c'est-à-dire collante sous l'effet de la chaleur, assure ainsi le collage des spires entre elles et garantit un maintien des spires en un ensemble figé. Cette couche thermo-adhérente vient au-dessus des couches d'isolation précitées.

Le document US4420536 divulgue un fil émaillé dont la couche thermo-adhérente est en nylon 6-12.

Pour fabriquer ce type de bobine, on applique d'abord sur le fil de cuivre une ou plusieurs couches de vernis d'émaillage qui, après passage dans un four, forment des couches d'isolation; on applique ensuite le polymère thermo-adhérent en solution puis on réalise le bobinage. Pour le collage, un courant électrique est envoyé dans la bobine dont les spires sont généralement maintenues en pression les unes contre les autres, et

provoque par effet Joule la fusion du polymère thermo-adhérent. Après refroidissement, les spires sont jointives et l'ensemble est à la fois figé et protégé.

Le collage peut aussi être réalisé par passage dans un four comme
5 proposé dans le document US4420536.

Cependant, la bobine précédemment décrite n'est pas vouée à des applications à hautes températures de fonctionnement par exemple pour les rotors et les stators d'un alternateur d'automobile, ces derniers atteignant ou dépassant très largement la température de fusion du polymère thermo-
10 adhérent.

Pour obtenir la tenue en température de bobines, on utilise un autre type de fil de bobinage. Il s'agit d'un fil électrique préalablement revêtu d'une couche classique d'isolation et bobiné et qui est trempé dans un vernis d'imprégnation à base d'une résine par exemple polyester insaturée ou
15 époxyde dans un solvant. Un traitement thermique ultérieur permet l'évacuation du solvant et le durcissement de la résine. Ce procédé de fabrication, réalisé par l'utilisateur du fil, est contraignant, long, difficile à mettre en oeuvre, et nuisible à l'environnement du fait des rejets de solvant dans l'atmosphère.

20 L'objet de l'invention est de pallier ces problèmes et plus largement de mettre au point un conducteur électrique revêtu d'une couche adhérente et résistante aux hautes températures et pouvant être obtenu selon un procédé simple de manière à former un fil de bobinage ou un câble d'énergie et/ou de télécommunications

25 Dans tout ce qui suit, on entend par résistant aux hautes températures, une matière plastique stable thermiquement c'est-à-dire conservant de bonnes propriétés mécaniques lorsqu'elle est soumise à des hautes températures, typiquement supérieures à 150°C, même pendant une longue durée par exemple après des dizaines de milliers d'heures.

30 L'invention propose à cet effet un conducteur électrique revêtu d'une couche d'isolation elle-même revêtue d'une couche adhérente **caractérisé**

en ce que ladite couche adhérente est obtenue à partir d'une composition comprenant un polymère thermoplastique et une résine durcissable.

La couche d'isolation s'entend comme électriquement isolante.

La couche obtenue à partir de la composition selon l'invention est
5 résistante aux hautes températures : sa mobilité moléculaire est faible même
à haute température, ce qui est avantageux tant dans les applications de
câbles que pour les fils de bobinage.

On entend par résine durcissable une matière plastique qui au cours
de sa mise en oeuvre subit une transformation irréversible : d'un état initial
10 liquide elle passe, par un traitement de durcissement approprié (action de la
chaleur et/ ou d'un rayonnement de type ultraviolet, réaction avec un
composé réticulant) à un état solide irréversible. Ce traitement de
durcissement correspond à une polymérisation et plus précisément à une
réticulation (thermoréticulation et/ou photoréticulation). Il en résulte la
15 formation d'un réseau tridimensionnel.

La résine durcissable va, en réticulant, former des liens chimiques
forts et irréversibles et confère à la couche finale une excellente tenue. Plus
le taux de réticulation est important plus les propriétés thermiques et
mécaniques de la couche finale adhérente sont bonnes.

20 La résine durcissable amène une irréversibilité de l'adhérence même
à température élevée.

De préférence, la résine durcissable peut être une résine
photoréticulable ou thermodurcissable (thermosetting en anglais).

La couche adhérente selon l'invention peut être qualifiée de
25 « thermo-adhérente » lorsque la résine choisie est thermodurcissable et/ou le
polymère thermoplastique est thermo-adhérent.

Lorsque le polymère thermoplastique est choisi semi-cristallin et que
la résine est thermodurcissable, le chauffage direct ou indirect pour la
rétilcation conduit au ramollissement du thermoplastique qui participe ainsi
30 au collage.

Dans un mode de réalisation avantageux, le polymère thermoplastique présente une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 150°C.

La transition vitreuse est un changement réversible dans un 5 polymère amorphe ou dans les parties amorphes d'un polymère semi-cristallin, de (ou vers) l'état visqueux vers (ou de) l'état dur et relativement fragile.

Ainsi, un polymère amorphe reste rigide jusqu'à cette température de transition vitreuse élevée T_g . De cette façon, Une température vitreuse T_g 10 élevée contribue aussi à conférer aux hautes températures des propriétés mécaniques satisfaisantes à la couche adhérente finale.

On peut citer à titre d'exemple le polyétherimide (PEI) qui est un polymère amorphe de température de transition vitreuse T_g de l'ordre de 220°C.

15 De préférence, lorsque le polymère thermoplastique est semi-cristallin, ce dernier peut présenter une température de fusion supérieure ou égale à 200°C.

On peut citer par exemple le polyéthylène téréphtalate (PET) qui est un polymère semi-cristallin de température de fusion de l'ordre de 240°C.

20 Selon une caractéristique avantageuse, le polymère thermoplastique peut être de préférence au moins partiellement soluble dans la résine durcissable ce qui permet de former, avant réticulation, un mélange homogène.

Par ailleurs, le polymère thermoplastique peut être choisi de 25 préférence parmi l'un ou plusieurs des polymères suivants : les polystyrènes, les polyétheréthercétones les polyétherimides et les polyamides, les polyoléfines et les copolymères de polyoléfines, les polysulfones, les polyuréthanes, les polyesters, les oligoesters cycliques, les polyimides et les 30 copolymères de polyimides, les polyphénylènes éthers, les polyphthalimides, les polychlorures de vinyle, les polyacryliques , les polyméthacryliques et les polycarbonates.

La résine durcissable est choisie parmi les résines époxydes, les résines de vinyls ester, les résines polyester insaturées, les résines phénoliques, les résines alkyles, les résines acryliques, les cyanates esters et les benzoxazines.

5 Parmi les polyimides (PI) et les copolymères de polyimides on peut citer par exemple le polyétherimide (PEI), le polyesterimide et le polyamide-imide.

La famille des polyesters comprend notamment le polyéthylène téréphthalate (PET) et le polybutylène téréphthalate (PBT).

10 Le polyéthersulfone (PES) et le polyphénylènesulfone font partie de la famille des polysulfones.

Lorsque la résine est thermodurcissable, la composition peut comprendre l'un au moins des composés suivants : un composé réticulant qui est réactif chimiquement avec ladite résine thermodurcissable et un 15 catalyseur de réticulation, ou les deux.

La résine thermodurcissable peut être pré-mélangée avec le composé réticulant, autrement appelé durcisseur, et éventuellement un catalyseur de réticulation.

Le composé réticulant peut aussi être le polymère thermoplastique.

20 Dans un mode de réalisation préféré, la résine est thermodurcissable et est un homopolyépoxyde et de préférence un diglycidyl éther de bisphénol A et le composé réticulant est choisi parmi les composés d'amines, les anhydrides carboxyliques et les polyamides.

La composition selon l'invention peut contenir de 30 à 60% de parts 25 en poids d'oxyde de polyphénylène et de 70 à 40% de parts en poids d'un mélange contenant du diglycidyl éther de bisphénol A et une amine choisie parmi la 4,4'-méthylènebis-(2,6-diéthyl) benzènamine et la 4,4'-méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthyl) benzènamine.

La résine durcissable peut aussi être une résine photoréticulable 30 choisie parmi l'une des résines suivantes : les résines acrylates, les résines méthacrylates, les époxydes et les éthers vinyliques.

Par exemple, des uréthane acrylates, des polyester acrylates ou des polyether acrylates peuvent être des résines acrylates photoréticulables.

Lorsque la résine est photoréticulable, la composition peut comprendre un photoinitiateur et éventuellement un catalyseur de 5 réticulation.

Le conducteur électrique revêtu selon l'invention peut être par exemple un conducteur de câble d'énergie et/ou télécommunications, un fil émaillé de bobinage.

La couche adhérente finale peut servir pour un gainage et/ou une 10 isolation, suivant les applications, mais le conducteur électrique selon l'invention comprend toujours au moins une couche d'isolation électrique sous-jacente. En effet, si la couche thermo-adhérente selon l'invention était déposée directement sur le conducteur électrique, lors du chauffage en vue du collage, les différentes spires seraient en contact électrique les unes avec 15 les autres, ce qui est incompatible avec l'application aux fils émaillés.

En revanche, un conducteur électrique selon l'invention peut comporter d'autres couches entre la couche d'isolation et la couche thermo-adhérente.

L'invention s'applique également à un procédé de fabrication d'un 20 conducteur électrique revêtu d'une couche adhérente **caractérisé en ce qu'il** comprend une application de la composition telle que définie précédemment sur ledit conducteur et un traitement pour une réticulation au moins partielle de ladite résine durcissable.

L'application de la composition est réalisée par exemple par injection 25 ou extrusion de la composition selon l'invention. La résine durcissable permet la mise en œuvre d'un thermoplastique à haute température de transition vitreuse.

En outre une résine thermodurcissable est très liquide et seule ne tient pas sur un conducteur.

30 L'invention rend inutile toute imprégnation ultérieure.

Pour son application, la composition peut être dispersée dans un solvant évaporable ou mise en solution.

La résine peut commencer à réticuler pendant l'application. Toutefois, les conditions de l'application peuvent être aisément ajustées pour limiter le taux de réticulation de la résine, par exemple en dessous de 20 à 25 %.

5 La réticulation amenant à l'adhérence s'opère par chauffage direct ou par l'application d'un courant électrique dans un fil électrique par exemple pour les applications de bobine, et/ou encore par rayonnement de type ultraviolet.

Le type de traitement, la durée du traitement et le cas échéant, la
10 température de chauffage sont choisis en fonction de la résine durcissable.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront dans la description suivante des exemples donnés à titre illustratif et nullement limitatif.

La figure 1 montre une vue en coupe transversale d'un conducteur
15 électrique selon l'invention pouvant servir de fil émaillé de bobinage dans un mode de réalisation préféré de l'invention.

La figure 2 montre l'évolution en fonction de la température du module de conservation de couches adhérentes.

Le fil émaillé de bobinage 1 comprend un conducteur électrique 2, en
20 cuivre par exemple, revêtu d'une couche d'isolation 3 en vernis émaillé classique, elle-même revêtue d'une couche 4 en une composition selon l'invention décrite ci-après dans l'exemple n°1. La couche 4 est destinée à former une couche adhérente.

25 Exemple n°1

Dans ce premier exemple, la composition est un mélange homogène de formulation suivante:

- 30 à 60% de parts en poids de polymère thermoplastique de préférence à haute température de transition vitreuse et/ou à haute température de fusion et de préférence 40% d'oxyde de polyphénylène (PPO) autrement appelé polyphénylène éther, par
30

exemple le produit Noryl PPO 820 de la société Général Electric Plastics,

- 40 à 70% de parts en poids d'un mélange qui contient une résine durcissable et par exemple thermodurcissable et de préférence:
 - 41,8% d'une résine thermodurcissable telle que le diglycidyl éther de bisphénol A (DGBEA), par exemple le produit D.E.R. 330 de la société Dow Chemical,
 - 18,2% d'un composé réticulant qui est réactif chimiquement avec la résine thermodurcissable tel qu'une amine, par exemple le 4,4'-méthylènebis-(2,6-diéthyl) benzènamine comme le produit Lonzacure MDEA de la société Lonza.

Le polyphénylène éther choisi est un polymère amorphe qui présente, pur, une température de transition vitreuse de 210°C.

La fabrication d'un fil émaillé bobiné à partir du fil de bobinage présenté en figure 1 est simple, rapide et propre et peut être réalisée par l'utilisateur lui-même.

Ce fil émaillé, après son bobinage, est traité thermiquement c'est-à-dire chauffé à 200°C dans un four pendant au moins 30 minutes et de préférence pendant une heure pour augmenter le taux de réticulation de la résine thermodurcissable.

Le fil bobiné et traité comprend une couche thermo-adhérente et résistante aux hautes températures et convient ainsi pour tous types de moteurs électriques et déviateurs électromagnétiques de télévision.

Sur la figure 2 sont représentées trois courbes 10, 20, 30 montrant l'évolution du module de conservation G' (en MPa) en fonction de la température (°C) de trois couches adhérentes sur des fils conducteurs émaillés.

Une première courbe 10 montre le module de conservation d'une couche thermo-adhérente classique dite A en un polyamide standard. Une deuxième courbe 20 montre le module de conservation d'une couche thermoadhérente dite B obtenue à partir de la composition selon l'invention de l'exemple n°1, et traitée thermiquement à 200°C pendant 30 minutes. Une

troisième courbe 30 montre le module de conservation d'une couche thermo-adhérente dite C obtenue à partir de la composition selon l'invention décrite ci-dessus dans l'exemple n°1 et traitée thermiquement à 200°C pendant 60 minutes.

5 L'évolution d'un module de conservation en fonction de la température renseigne sur la capacité de collage et la résistance aux hautes températures d'une couche. Le module de conservation G' est obtenu par analyse mécanique dynamique.

En relation avec la première courbe 10, on voit qu'à température
10 ambiante, le module de conservation est supérieur à 1000 MPa : la couche A est rigide. Entre 50°C et 110°C environ, on observe une première chute de ce module jusqu'à 100 MPa: c'est la phase de transition vitreuse, la couche A est ramollie, il y a mobilité moléculaire. A partir de 150°C environ, intervient une deuxième chute, brutale, du module: c'est la phase de fusion, la couche
15 A n'a plus de cohésion et devient liquide.

Le module de conservation présenté sur la deuxième courbe 20 est supérieur à 2000 MPa sur une large gamme de température allant de -50°C à 90°C environ: la couche B est très rigide. Entre de 90° C et 110°C, on observe une première chute de ce module jusqu'à une valeur d'environ
20 600 MPa,: la couche B reste toutefois relativement rigide. Après un large palier de stabilisation des propriétés thermomécaniques intervient, à partir de 180°C environ, une deuxième chute du module. Au delà de 200°C, la couche B garde une certaine rigidité.

Le module de conservation présenté sur la troisième courbe 30 est
25 supérieur à 2000 MPa sur une large gamme de température allant de -50°C à 150°C: la couche C est très rigide.

Le choix de la température de chauffage et de la durée de chauffage dépend du mélange choisi et des spécifications recherchées.

30 On donne ci-dessous trois autres exemples de compositions selon l'invention.

Exemple n°2

On prépare d'abord une composition selon l'invention dans un solvant.

Dans un réacteur tricol équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une sonde de température, on charge 750g d'un solvant de préférence le toluène puis on chauffe à 60°C. Tout en maintenant la température à 60°C, on ajoute progressivement et sous agitation par l'intermédiaire d'une ampoule à poudre 150g de polymère thermoplastique tel que le polyphénylène éther par exemple le produit Noryl PPO 820 déjà décrit dans l'exemple n°1. La durée d'introduction est de 30 minutes. On laisse le mélange sous agitation jusqu'à disparition des particules de poudre non dissoutes.

Par l'intermédiaire d'une ampoule de coulée, on ajoute progressivement en 20 minutes, sous agitation mécanique et en maintenant le milieu à 60°C, 147g de résine thermodurcissable telle que le diglycidyl éther de bisphénol A (DGBEA), par exemple le produit D.E.R. 330 déjà décrit dans l'exemple n°1. Le mélange est maintenu agité pendant 10 minutes, puis on introduit progressivement en 15 minutes par l'intermédiaire d'une ampoule à poudre 78g d'un composé réticulant réactif chimiquement avec la résine thermodurcissable, par exemple l'amine 4,4'-méthylènebis-(3-chloro-2,6-diethyl) benzènamine comme le produit Lonzacure MCDEA de la société Lonza.

Le mélange est maintenu à 60°C sous agitation mécanique pendant 10 minutes avant d'être soutiré dans un cristallisoir.

Ensuite, le toluène est évaporé sous vide. Le rendement de mélange est proche de 100%.

Exemple n°3

On prépare d'abord une composition selon l'invention dans un solvant.

Dans un réacteur tricol équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une sonde de température, on charge 750g de toluène puis on chauffe à 60°C. Tout en maintenant la température à 60°C, on ajoute progressivement et

sous agitation par l'intermédiaire d'une ampoule à poudre 150g de polymère thermoplastique tel que le polyphénylène éther par exemple le produit Noryl PPO 820 déjà décrit dans l'exemple n°1. La durée d'introduction est de 30 minutes. Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à disparition de particule 5 de poudre non dissoute.

Par l'intermédiaire d'une ampoule de coulée, on ajoute progressivement en 15 minutes, sous agitation mécanique et en maintenant le milieu à 60°C, 100g de résine photoréticulable telle que le diglycidyl éther de bisphénol A (DGBEA), par exemple le produit D.E.R. 330 (Dow Chemical).
10 Le mélange est maintenu agité pendant 10 minutes puis on introduit progressivement par l'intermédiaire d'une ampoule à poudre en 5 minutes 2g d'un photoinitiateur, par exemple le produit Rhodorsil Photoinitiator 2074 de la société Rhodia.

Le mélange est maintenu à 60°C sous agitation mécanique pendant 15 10 minutes avant d'être soutiré dans un cristallisoir.

Ensuite, le toluène est évaporé sous vide. Le rendement de mélange est proche de 100%.

Exemple n°4

20 Dans la trémie d'alimentation en tête d'une extrudeuse à double vis co-rotatives équipée de 9 zones de chauffe successives respectivement à 60°C, 160°C, 190°C, 190°C, 180°C, 180°C, 180°C, 180°C et 180°C entre la première zone et la neuvième zone, deux zones d'alimentation et deux puits de dégazage, est introduit par doseur pondéral un mélange composé de :

25 - 1800g d'un polymère thermoplastique tel que le polyphénylène éther, par exemple le Noryl PPO 820, sous forme poudre,
- et de 398g d'un 4,4'-méthylènebis-(2,6-diéthyl) benzènamine comme le produit Lonzacure MDEA déjà décrit dans l'exemple n°1, sous forme de poudre, à un débit de 20g/min.

30 Simultanément, on introduit progressivement, à un débit de 13,3g/min et en deuxième zone à l'aide d'une pompe à engrenage, 802g de

résine thermodurcissable portée à 80°C telle que le diglycidyl éther de bisphénol A (DGBEA), par exemple la résine D.E.R. 330.

La filière est une filière à jonc qui permet d'obtenir des granulés réguliers.

5

Tests

Les matériaux obtenus dans les exemples 2 et 4 ci-dessus sont soumis à des traitements thermiques qui permettent d'ajuster leurs propriétés mécaniques.

10 Le module élastique G' de ces matériaux est déterminé par analyse dynamique mécanique en mode dual cantilever à l'aide de l'appareil DMA 2980 (TA Instruments) sous une fréquence de sollicitation de 1Hz et une amplitude de 100µm sur une plage de température variant à 3°C/min entre -50°C et 250°C.

15 Un polyamide standard de l'art antérieur sert de matériau étalon.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous :

	Traitement thermique	G' à 25°C (MPa)	G' à 100°C (MPa)	G' à 150°C (MPa)
Exemple 2	60 minutes 200°C	2772	636	434
	90 minutes 200°C	2625	2017	522
	120 minutes 200°C	2291	1817	1474
Exemple 4	30 minutes 200°C	2696	1418	589
	60 minutes 200°C	2275	1841	1190
Polyamide standard	-----	848	218	164

Le module de conservation des matériaux des exemples n°2 et n°4 est nettement supérieur, à 25°C comme à 150°C, à celui du polyamide standard.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux exemples 5 de réalisation qui viennent d'être décrits.

L'invention s'applique aussi bien aux câbles d'énergie, de télécommunications pour leurs couches de gainage et/ou d'isolation.

Enfin, on pourra remplacer tout moyen par un moyen équivalent sans sortir du cadre de la présente invention.

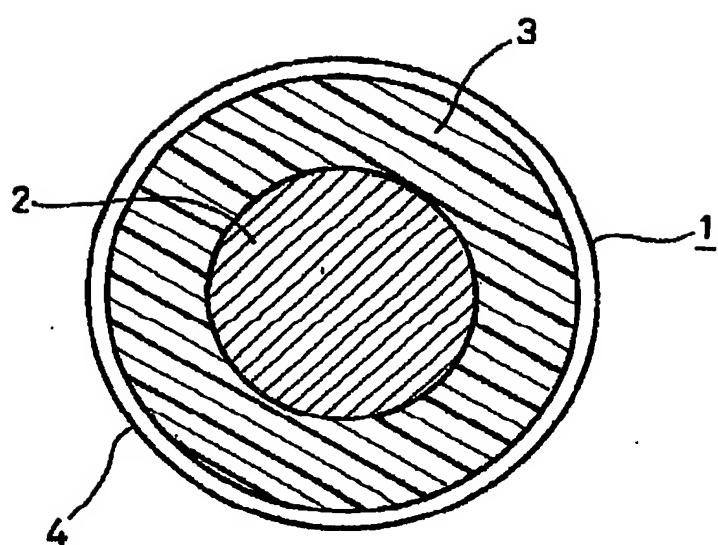
REVENDICATIONS

1. Conducteur électrique revêtu d'une couche d'isolation elle-même revêtue d'une couche adhérente **caractérisé en ce que** ladite couche adhérente est obtenue à partir d'une composition comprenant un polymère thermoplastique et une résine durcissable.
5
2. Conducteur électrique selon la revendication 1 caractérisé en ce que la résine durcissable est photoréticulable ou thermodurcissable.
3. Conducteur électrique selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le polymère thermoplastique présente une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 150°C.
10
4. Conducteur électrique selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que lorsque le polymère thermoplastique est semi-cristallin, le polymère thermoplastique présente une température de fusion supérieure ou égale à 200°C.
- 15 5. Conducteur électrique selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le polymère thermoplastique est au moins partiellement soluble dans la résine durcissable.
6. Conducteur électrique selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le polymère thermoplastique est choisi parmi l'un ou
20 plusieurs des polymères suivants les polystyrènes, les polyétheréthercétones les polyétherimides, les polyamides, les polyoléfines et les copolymères de polyoléfines, les polysulfones, les polyuréthanes, les polyesters, les oligoesters cycliques, les polyimides et les copolymères de polyimides, les polyphénylènes éthers, les
25 polyphthalamides, les polychlorures de vinyle, les polyacryliques, les polyméthacryliques et les polycarbonates.
7. Conducteur électrique selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la résine durcissable est choisie parmi les résines époxydes, les résines de vinyls esters, les résines polyester insaturées, les résines phénoliques, les résines alkyles, les résines acryliques, les cyanates
30 esters et les benzoxazines.

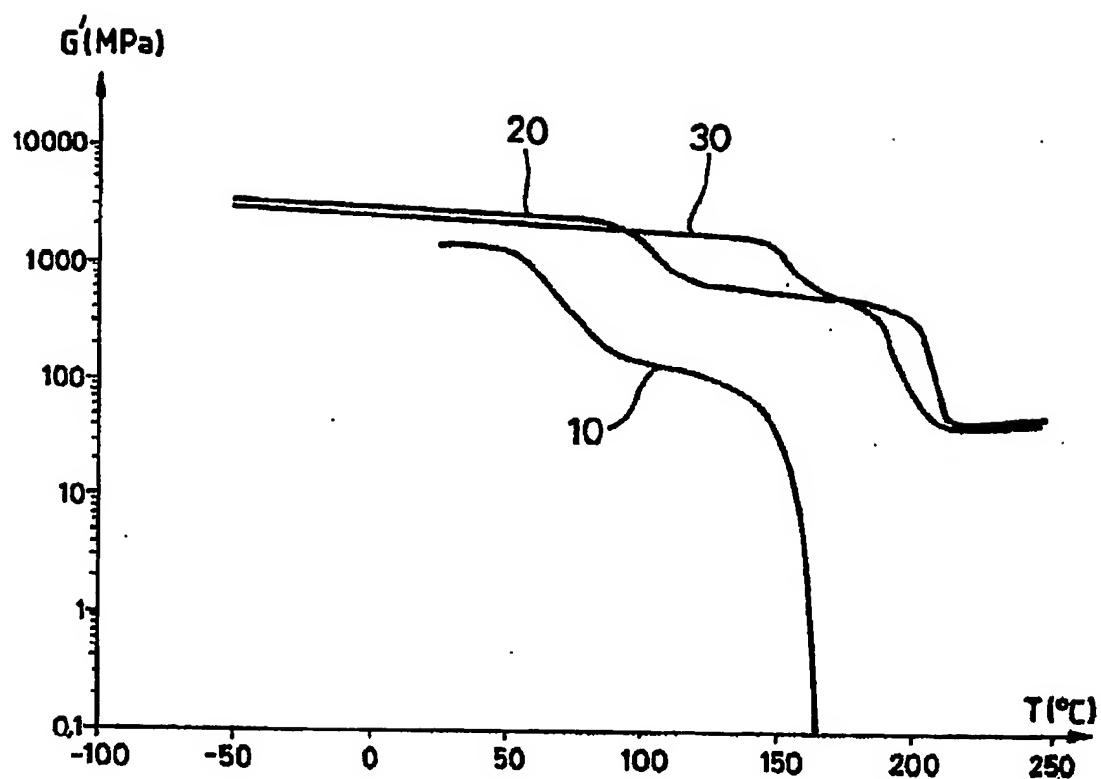
8. Conducteur électrique selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que, la résine étant thermodurcissable, ladite composition comprend l'un au moins des composés suivants : un composé réticulant qui est réactif chimiquement avec ladite résine durcissable et un catalyseur de réticulation.
5
9. Conducteur électrique selon la revendication 8 caractérisé en ce que la résine est thermodurcissable et est un homopolyépoxyde et de préférence un diglycidyl éther de bisphénol A et le composé réticulant est choisi parmi les composés d'amines, les anhydrides carboxyliques
10 et les polyamides.
10. Conducteur électrique selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que ladite composition contient de 30 à 60% de parts en poids d'oxyde de polyphénylène et de 70 à 40% de parts en poids d'un mélange contenant du diglycidyl éther de bisphénol A et une amine
15 choisie parmi la 4,4'-méthylènebis-(2,6-diéthyl) benzènamine et la 4,4'-méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthyl) benzènamine.
11. Conducteur électrique selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la résine durcissable est une résine photoréticulable choisie parmi l'une des résines suivantes : les résines acrylates, les résines méthacrylates, les époxydes et les éthers vinyliques.
20
12. Conducteur électrique selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que, la résine étant photoréticulable, la composition comprend un photoinitiateur.
13. Procédé de fabrication d'un conducteur électrique (1, 2) revêtu d'une couche adhérente (4) selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé
25 en ce qu'il comprend une application de ladite composition sur ledit conducteur électrique revêtu de ladite couche d'isolation et un traitement pour une réticulation au moins partielle de ladite résine durcissable.
- 30 14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que le traitement pour une réticulation est choisi parmi l'un au moins des traitements suivants : un traitement thermique, un rayonnement de type ultraviolet.

1/2

FIG_1



2/2

FIG_2

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L71/12 C08K7/04 C08K3/24 H01B3/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01B C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	US 4 420 536 A (SAUNDERS HOLLIS S ET AL) 13 December 1983 (1983-12-13) the whole document -----	1-14
A	US 5 750 257 A (ISHIMOTO KAZUHISA ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) the whole document -----	1-14
A	GB 945 834 A (SHAWINIGAN RESINS CORP) 8 January 1964 (1964-01-08) the whole document -----	1-14
A	US 2003/018131 A1 (TRACY JAMES ESTEL ET AL) 23 January 2003 (2003-01-23) the whole document -----	1-14
A	US 3 989 610 A (OGAWA KEN ET AL) 2 November 1976 (1976-11-02) the whole document -----	1-14

Further documents are listed in the continuation of box C

Patent family members are listed in annex

° Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2004

Date of mailing of the international search report

16/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marquis, D

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001183

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4420536	A	13-12-1983	NONE		
US 5750257	A	12-05-1998	JP	2912196 B2	28-06-1999
			JP	8222033 A	30-08-1996
			JP	3058817 B2	04-07-2000
			JP	9102218 A	15-04-1997
			DE	69613046 D1	05-07-2001
			DE	69613046 T2	25-10-2001
			EP	0751534 A2	02-01-1997
GB 945834	A	08-01-1964	US	3220882 A	30-11-1965
			CH	487481 A	15-03-1970
			DE	1490295 A1	04-06-1969
US 2003018131	A1	23-01-2003	EP	1409588 A2	21-04-2004
			JP	2004531634 T	14-10-2004
			WO	03002667 A2	09-01-2003
US 3989610	A	02-11-1976	JP	49107333 A	11-10-1974
			JP	867629 C	30-06-1977
			JP	50030515 A	26-03-1975
			JP	51040451 B	04-11-1976
			JP	900675 C	15-03-1978
			JP	50055404 A	15-05-1975
			JP	52028159 B	25-07-1977
			DE	2406400 A1	05-09-1974
			GB	1449326 A	15-09-1976

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08L71/12 C08K7/04 C08K3/24 H01B3/30																						
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB																						
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 H01B C08L C08K																						
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche																						
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ																						
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Catégorie</th> <th style="padding: 2px;">Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th style="text-align: center; padding: 2px;">no des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 4 420 536 A (SAUNDERS HOLLIS S ET AL) 13 décembre 1983 (1983-12-13) le document en entier</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 5 750 257 A (ISHIMOTO KAZUHISA ET AL) 12 mai 1998 (1998-05-12) le document en entier</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">GB 945 834 A (SHAWINIGAN RESINS CORP) 8 janvier 1964 (1964-01-08) le document en entier</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 2003/018131 A1 (TRACY JAMES ESTEL ET AL) 23 janvier 2003 (2003-01-23) le document en entier</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 3 989 610 A (OGAWA KEN ET AL) 2 novembre 1976 (1976-11-02) le document en entier</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-14</td> </tr> </tbody> </table>					Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées	A	US 4 420 536 A (SAUNDERS HOLLIS S ET AL) 13 décembre 1983 (1983-12-13) le document en entier	1-14	A	US 5 750 257 A (ISHIMOTO KAZUHISA ET AL) 12 mai 1998 (1998-05-12) le document en entier	1-14	A	GB 945 834 A (SHAWINIGAN RESINS CORP) 8 janvier 1964 (1964-01-08) le document en entier	1-14	A	US 2003/018131 A1 (TRACY JAMES ESTEL ET AL) 23 janvier 2003 (2003-01-23) le document en entier	1-14	A	US 3 989 610 A (OGAWA KEN ET AL) 2 novembre 1976 (1976-11-02) le document en entier	1-14
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées																				
A	US 4 420 536 A (SAUNDERS HOLLIS S ET AL) 13 décembre 1983 (1983-12-13) le document en entier	1-14																				
A	US 5 750 257 A (ISHIMOTO KAZUHISA ET AL) 12 mai 1998 (1998-05-12) le document en entier	1-14																				
A	GB 945 834 A (SHAWINIGAN RESINS CORP) 8 janvier 1964 (1964-01-08) le document en entier	1-14																				
A	US 2003/018131 A1 (TRACY JAMES ESTEL ET AL) 23 janvier 2003 (2003-01-23) le document en entier	1-14																				
A	US 3 989 610 A (OGAWA KEN ET AL) 2 novembre 1976 (1976-11-02) le document en entier	1-14																				
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe																				
* Catégories spéciales de documents cités <table border="0" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 2px;"> <ul style="list-style-type: none"> *T* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 2px;"> <ul style="list-style-type: none"> *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets </td> </tr> </table>					<ul style="list-style-type: none"> *T* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée 	<ul style="list-style-type: none"> *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets 																
<ul style="list-style-type: none"> *T* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée 	<ul style="list-style-type: none"> *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets 																					
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale																				
10 novembre 2004		16/11/2004																				
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Marquis, D																				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatives aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/001183

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4420536	A	13-12-1983	AUCUN		
US 5750257	A	12-05-1998	JP 2912196 B2 JP 8222033 A JP 3058817 B2 JP 9102218 A DE 69613046 D1 DE 69613046 T2 EP 0751534 A2		28-06-1999 30-08-1996 04-07-2000 15-04-1997 05-07-2001 25-10-2001 02-01-1997
GB 945834	A	08-01-1964	US 3220882 A CH 487481 A DE 1490295 A1		30-11-1965 15-03-1970 04-06-1969
US 2003018131	A1	23-01-2003	EP 1409588 A2 JP 2004531634 T WO 03002667 A2		21-04-2004 14-10-2004 09-01-2003
US 3989610	A	02-11-1976	JP 49107333 A JP 867629 C JP 50030515 A JP 51040451 B JP 900675 C JP 50055404 A JP 52028159 B DE 2406400 A1 GB 1449326 A		11-10-1974 30-06-1977 26-03-1975 04-11-1976 15-03-1978 15-05-1975 25-07-1977 05-09-1974 15-09-1976